Die Anisotropie des elektrischen Widerstandes von Quecksilberkristallen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität
zu Marburg

Vorgelegt von

Otto Sckell
aus Hohensalza i. Posen

Marburg 1930

1 9 3 0

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Als Dissertation angenommen am 28. Mai 1930
Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Grüneisen
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1930

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 6, Heft 8. 1930.

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 189

Inhaltsverzeichnis

Die Anisotropie des elektrischen Widerstandes von Quecksilberkristallen

Seite

Herstellung der Hg-Einkristalle 933
Messung des elektrischen Widerstandes 935
Methode zur Bestimmung der Achsenrichtung 935
Messungen beim Sublimationspunkt der Kohlensäure 938
Messungen in tieferer Temperatur 945
Messungen in höherer Temperatur 948
Spezifischer Widerstand des festen Hg 953
Die Widerstandsänderung am Schmelzpunkt 953
Vergleich des Quecksilbers mit anderen anisotropen Leitern . . 954
Bevorzugung gewisser Kristallrichtungen 955

Es werden Hg-Kristalle bei $-78{,}5^0$ in einem besonderen Glasapparat hergestellt und die Widerstandsverhältnisse $r = \frac{R_t}{R_0}$ darin gemessen. Aus der räumlichen Anordnung ergeben sich die Hauptwerte $r_\parallel$ und $r_\perp$. Die Messungen werden auch auf andere Temperaturbereiche ausgedehnt und mit den Ergebnissen früherer Arbeiten verglichen.

Das Problem der metallischen Leitfähigkeit sucht man heute auch dadurch der Lösung näherzubringen, daß man metallische Einkristalle, insbesondere solche von starker Anisotropie, untersucht. Bei einer Reihe von Metallen, z. B. auch der Gruppe des Zinks und Cadmiums, ist dies bereits geschehen. In der folgenden Arbeit wird auch für das dritte Element dieser Familie, das Quecksilber, der spezifisch elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Kristallrichtung und der Temperatur bestimmt. Zwar ist der Widerstand von Hg in festem Zustande seit 1885 schon oft gemessen worden.[1]) Das Interesse galt teils nur dem Widerstandsverhältnis des flüssigen und festen Quecksilbers am Schmelzpunkte, teils auch

1) L. Cailletet und E. Bouty, CR. 100. S. 1188, 1885; C. L. Weber, Wied. Ann. **25.** S. 245. 1885; L. Grumbach, Wied. Ann. **35.** S. 764. 1888; J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. R. Soc. **60.** S. 67. 1896 (nach H. Dickson, Phil. Mag. (5) **45.** S. 525. 1898); Kamerlingh Onnes u. J. Clay, Comm. of Leiden **99**c. 1908; A. Baltruszajtis, Krakau, Bull. Ak. **1912.** S. 888; Kamerlingh Onnes u. G. Holst, Comm. of Leiden **142**a. 1914; H. Tsutsumi Sc. Rep. Tohoku. Univers. **7.** S. 93. 1918; G. Gehlhoff u. F. Neumeier, Verh. d. Phys. Ges. **21.** S. 210. 1919; W. J. de Haas, G. J. Sizoo u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. of Leiden **180**d. 1925—26.

der Veränderlichkeit des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur.

Die starken Schwankungen im Widerstandsverhältnis flüssigen und festen Quecksilbers glaubte man früher wohl auf Versuchsfehler, z. B. Hohlräume, zurückführen zu müssen, wahrscheinlich deshalb, weil Hg in der älteren Literatur[1]) als regulär kristallisierend angegeben ist. Nachdem heute die rhomboedrische Struktur des festen Hg bekannt ist[2]), lag es nahe, jene Schwankungen durch die Anisotropie der metallischen Leitung des Hg zu erklären.[3]) So ergab sich die Aufgabe, den spezifischen Widerstand des Hg $\parallel$ und $\perp$ zur kristallographischen Achse und seine Veränderlichkeit mit der Temperatur zu bestimmen und zu prüfen, inwieweit die schwankenden Resultate älterer Messungen ihre Erklärung in der Anisotropie des Widerstands finden. Hierbei können die älteren Arbeiten (vor 1896) wegen der damaligen Unsicherheit der Temperatur- und Widerstandsbestimmung außer Betracht bleiben.

Herstellung der Hg-Einkristalle

Die Darstellung von Hg-Einkristallen ist verhältnismäßig einfach und geschah dadurch, daß ein mit Hg gefülltes Glasrohr langsam in ein Kältebad getaucht wurde. Hierbei brachten die Erfahrungen Nutzen, die von anderen sowohl bei der Herstellung anderer metallischer Einkristalle als auch bei Versuchen mit festem Quecksilber in tiefer Temperatur gewonnen waren. Zunächst wurde auf die Reinheit des Hg größtes Gewicht gelegt. Das im gewöhnlichen Destillierapparat des Institutes gereinigte Hg wurde noch zweimal unter dem Vakuum einer Quecksilberdampfstrahlpumpe destilliert und dann in ein Glasrohr gefüllt, worin es kristallisieren und auch auf seinen elektrischen Widerstand untersucht werden konnte. Das Glas (Fig. 1) bestand zuerst, in seiner einfachsten Gestalt, aus einem

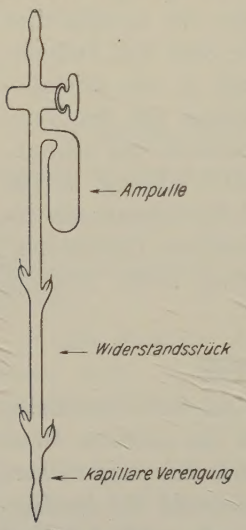
---

1) Vgl. z. B. A. Winkelmanns Handb. d. Phys. **1.** S. 59. 1908.

2) Nach der neuesten Arbeit von M. Wolf, Ztschr. f. Phys. **53.** S. 72. 1929, ist die von L. W. Mac Keehan u. P. P. Cioffi, Phys. Rev. **19.** S. 444. 1922, angegebene rhomboedrische Kristallstruktur des Hg bestätigt worden.

3) Vgl. H. Kamerlingh Onnes, Comm. of Leiden. **180d.** S. 67.

einzigen Rohr, etwa 10—15 cm lang und von 1,5 mm lichter Weite, und war unten geschlossen und in eine Spitze ausgezogen. Vor der Spitze war das Rohr noch einmal bis auf etwa $^1/_3$ des Durchmessers verengt worden. Diese kapillare Verengung soll nach Bridgman als Filter für etwa an der Spitze mehrfach auftretende Kristallkeime dienen.[1]) Um den elektrischen Widerstand messen zu können, wurden als Strom- und Spannungszuführungen Platindrähte eingeschmolzen und zwar nicht in das eigentliche Widerstandsrohr, sondern in kleine, nach oben gebogene Ansätze, so daß die Platindrähte den Gang der Kristallisation als Fremdkörper nicht stören konnten. Am anderen Ende war das Glasrohr mit einem Glashahn und einem Schlauchansatz versehen. Vor dem Glashahn hatte das Glasrohr ein ampullenartiges Nebenrohr, das zur vorübergehenden Aufnahme des Hg diente. Später trat an die Stelle des einfachen Widerstandsrohres ein komplizierter Glasapparat, dessen Beschreibung später gegeben wird, sonst blieb alles andere unverändert. Die Füllung des vorher sorgfältigst gereinigten Apparates mit Hg geschah folgendermaßen: Die erforderliche Menge von Hg wurde zunächst in die Ampulle gebracht und der Apparat mit der Diffusionspumpe etwa 2 Stunden lang evakuiert. Hierbei wurde das Hg in der Ampulle des öfteren geschüttelt und erwärmt und dadurch von Luft und Feuchtigkeit befreit. Auch der übrige Apparat wurde mehrmals gelinde erwärmt, um soweit wie möglich die Wasserhaut zu vertreiben. Sodann wurde das Quecksilber durch Neigen des Glasapparates in das Hauptrohr hinübergelassen und schließlich wieder unter Atmosphärendruck gesetzt. Das gefüllte Glasrohr wurde in vertikaler Stellung und mit der Spitze voran langsam in einen Glaszylinder mit auf — 78,5° C ge-



Kristallisations- u. Meßapparat in einfachster Gestalt
Fig. 1

1) P. W. Bridgman, Proc. of the Am. Acad. **60.** 309 S. 1925.

kühltem Petroläther getaucht. Die Senkgeschwindigkeit betrug 2—10 mm/Min., in der Regel 6 mm/Min. Andere Senkgeschwindigkeiten wurden nicht versucht.

Messung des elektrischen Widerstandes

Die Größenordnung der zu messenden Widerstände war bei 0^0 etwa 10^{-2} Ohm. Im Anfange der Untersuchung wurden sie mit einem Differential-Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske nach der Kirchhoffschen Methode, später mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat von O. Wolff-Berlin an Normalwiderstandsbüchsen angeschlossen. War die Stärke der angewandten Ströme anfangs verhältnismäßig noch sehr hoch, so wurden zuletzt Ströme von $^1/_{20}$ bis $^1/_{100}$ Amp. angewandt. Die Temperatur, anfangs mit einem Pentanthermometer und einem Thermoelement gemessen, wurde später ausschließlich mit einem Pt-Widerstandsthermometer bestimmt.

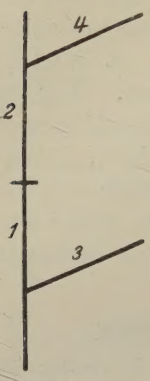
Methode zur Bestimmung der Achsenrichtung

So leicht wie die Herstellung eines Hg-Einkristalles ist, so schwierig wäre nach den üblichen Methoden, der Röntgenuntersuchung und dem Ätzverfahren, die Feststellung der Einkristallnatur des festen Quecksilberfadens und seiner kristallographischen Orientierung. Deshalb wurde von vornherein von diesen Methoden Abstand genommen und versucht, auf einem anderen Wege zum Ziele zu kommen.

Es war zunächst beabsichtigt, eine große Anzahl von Kristallisationen zu machen und bei jeder Kristallisation das Verhältnis r des Widerstandes R bei der Temperatur t^0 C, in der Regel $-$ 78,5 ^{0} C, zu dem bei 0^0 C zu bestimmen. Die unter diesen Werten gefundenen Extremwerte konnte man bei einer hinreichend großen Anzahl von Kristallisationen mit einiger Wahrscheinlichkeit als die Widerstandsverhältnisse der Achse und der Basisebene ansehen, wobei allerdings die richtige Zuordnung unentschieden geblieben wäre. In der Annahme, daß die ausgezogene Glasspitze dem Kristall seine Orientierung vorschreiben könnte, wurden ihr abwechselnd verschiedene Winkelstellungen zur Rohrachse gegeben, im äußersten Falle sogar bis zu 90^0. Es zeigte sich aber, daß das gemessene

Widerstandsverhältnis r, also auch die Achsenrichtung der Kristallisation, von der Lage der Spitze nicht in dem gewünschten Maße beeinflußt wurde.

Um zunächst die Einheitlichkeit der gewachsenen Kristalle zu prüfen, wurde auf Anregung einer Leidener Arbeit[1]) das Glasrohr in mehrere Abschnitte unterteilt, deren r getrennt meßbar war. Ihre Gleichheit war offenbar Bedingung für die Einkristallnatur der Kristallisation. Ausgehend ferner von der bekannten Tatsache, daß ein Kristall, wenn er gezwungen wird, mit veränderter Richtung weiter zu wachsen, im allgemeinen seine Kristallachse im Raume beibehält, wurden am Hauptrohre noch 2 zu diesem geneigte und zueinander parallele Nebenrohre angebracht, die mit Strom- und Spannungszuführung versehen waren, und deren r ebenfalls bestimmt werden konnte. Würde das ganze Röhrensystem von einem Einkristall erfüllt, dann mußten in den paarweise parallelen Rohrstücken die r-Werte bei gleicher Temperatur paarweise gleich sein. Der Versuch entsprach der Erwartung. Das nach dem Schema der Fig. 2 geblasene Rohrsystem mit 2 vertikalen und 2 zu diesem unter einem Winkel von 80° stehenden zueinander parallelen Widerständen ergab für $-78{,}5°$ C folgendes Resultat:



Schema von Apparat I
Fig. 2

Tabelle 1

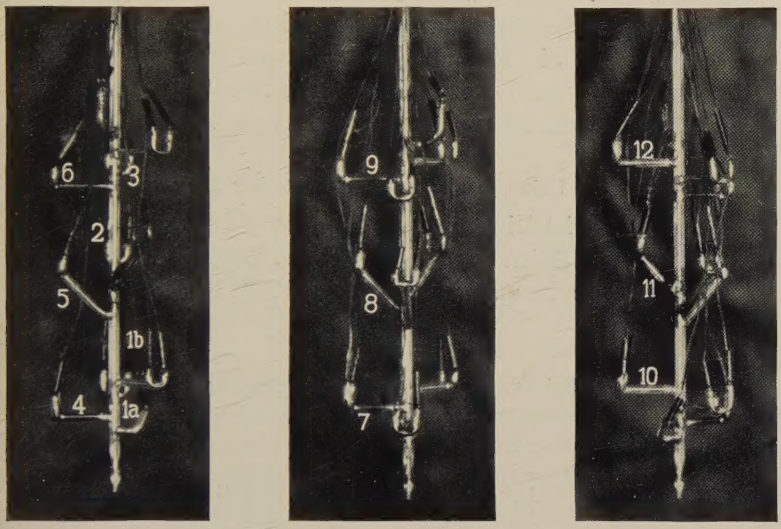
Kristallisation Nr. 10 in Apparat I.

Widerst. Nr.	1	2	3	4
r	0,1997	0,1997	0,2030	0,2033

Die Gleichheit der r in den paarweise parallelen Rohren machte es sehr wahrscheinlich, daß man einen Einkristall vor sich hatte. Damit war das weitere Vorgehen vorgezeichnet.

1) W. J. de Haas, S. J. Sizoo und H. Kamerlingh Onnes, Comm. of Leiden 180d.

Der nächste Apparat III (Fig. 3) sah folgendermaßen aus: Längs des vertikalen Hauptrohres waren 4 zu messende Widerstandsstücke (Nr. 1a, 1b, 2 und 3), senkrecht zu dem Hauptrohr 6 weitere und zwar so, daß je 2 in derselben Ebene lagen, also einander parallel waren (Nr. 4 u. 6 — 7 u. 9 — 10 u. 12). Nr. 4, 7 und 10 befanden sich unten, Nr. 6, 9 und 12 oben am Hauptrohre. In den von je 2 parallelen Zweigrohren



Ansicht von Apparat III in 3 verschiedenen Stellungen
Fig. 3

gebildeten Ebenen befand sich in der Mitte zwischen den parallelen noch je 1 Zweigrohr unter einem Winkel von etwa 45° zum Hauptrohr (Nr. 5, 8 und 11). Die photographischen Aufnahmen (Fig. 3) sind in 3 verschiedenen Stellungen gemacht und zeigen je eine andere Ebene in der Bildebene. Man sieht die einzelnen Widerstandsstücke, ferner die Strom- und Spannungsdrähte und erkennt auch deutlich die Spitze mit der kapillaren Verengung. Der Apparat hatte von der Spitze bis zur obersten Stromzuführung eine Länge von etwa 20 cm, die einzelnen Rohrstücke, besonders die seitlichen, eine solche von 2—3 cm. Da die einzelnen Widerstände kürzer waren, als bei den früheren Apparaten, so wurden jetzt, um nicht

die Größe des elektrischen Widerstandes zu sehr herabzusetzen, Kapillarröhren von 0,1 bis 1 mm Durchmesser genommen. Die seitlichen Rohrstücke waren so angeordnet, daß die Ebene (4, 5, 6) senkrecht stand auf (7, 8, 9), und die Ebene (10, 11, 12) den Winkel der beiden anderen Ebenen halbierte. Dadurch hatte man senkrecht zum Hauptrohre 2 aufeinander senkrecht stehende Widerstandspaare, deren Einzelwiderstände parallel waren. Somit war nicht nur eine hinreichende Kontrolle für die Einkristallnatur vorgesehen, sondern auch der Vorteil erreicht, die Kristallachse an ihrem Extremwert für r erkennen zu können, wenn sie zufällig mit einer der 3 aufeinander senkrechtstehenden Rohrrichtungen zusammenfiel.

Messungen beim Sublimationspunkt der Kohlensäure

Die 21. Kristallisation im Apparat III vom 27. Oktober 1928 fiel so glücklich aus, daß die Kristallachse annähernd in die Richtung des Hauptrohres fiel.[1]) In Tab. 2 sind die Wider-

Tabelle 2

Kristallisation Nr. 21 in Apparat III

Rohr		r
1a	∣	0,1538
1b	∣	0,1529
2	∣	0,1528
3	∣	0,1545
4	⊥	0,2031
5	⁄	0,1804
6	⊥	0,2033
7	⊥	0,2022
8	⁄	0,1867
9	⊥	0,2024
10	⊥	0,2028
11	⁄	0,1769
12	⊥	0,2029

Erklärung der Zeichen:

∣ fast parallel zur kristallographischen Achse
⊥ fast senkrecht zur Achse
⁄ etwa unter 45° zur Achse geneigt

1) Wie sich später zeigte, bildete die kristallographische Achse mit der Rohrachse einen Winkel von etwa $3^1/_2$ Grad.

standsverhältnisse $r = \frac{R_t}{R^0}$ angegeben. Damit man deren gegenseitige Anordnung übersieht, sind sie nach den einzelnen Ebenen gruppiert und mit Richtungszeichen versehen.

Man sieht, daß die 4 vertikalen Widerstände (1a, 1b, 2 und 3) gut übereinstimmend das kleinste Widerstandsverhältnis haben, die 6 horizontalen (4, 6, 7, 9, 10 u. 12) das größte, und daß die dazwischenliegenden (5, 8 u. 11), die gegen das Hauptrohr etwa unter 45° geneigt sind, einen dazwischenliegenden Wert aufweisen. Demnach hat man also einen Einkristall vor sich, dessen kristallographische Achse in die Richtung des vertikalen Hauptrohres fällt. *Als erstes sicheres Resultat ergäbe sich aus dieser Kristallisation, daß für das Widerstandsverhältnis r und somit auch für den spezifischen Widerstand selbst die Achse den kleinsten, die Basisebene den größten Wert hat.* Wenn man die Extremwerte selbst feststellen will, muß man die Richtungsunterschiede der einzelnen Rohrstücke genau berücksichtigen. Beim Anfertigen des Apparates war es nicht möglich, die Zweigrohre genau senkrecht anzusetzen, auch ließ sich nicht vermeiden, daß das vertikale Hauptrohr etwas verbogen wurde. Ferner wurden die Zweigrohre an den Ansatzstellen etwas gekrümmt, besonders die unter 45° angesetzten, die dicht am Ansatze erst etwas in horizontaler Richtung verlaufen. Alle diese Fehler lassen sich auf den Bildern (Fig. 3) deutlich erkennen. Wenn man nun die 4 vertikalen Widerstandsverhältnisse (1a bis 3 in Tab. 2) betrachtet, so sieht man, daß die beiden äußeren und die beiden inneren je gut übereinstimmen. Daß dies nicht Zufall oder Meßungenauigkeit ist, zeigt die Kristallisation Nr. 19 mit demselben Apparat noch deutlicher:

$$r_{1a} = 0{,}2004$$
$$r_{1b} = 0{,}2023$$
$$r_2 = 0{,}2022$$
$$r_3 = 0{,}2008$$

Es ist somit gerechtfertigt, als Näherungswert für das Widerstandsverhältnis r_1 das Mittel aus Rohr 1b und 2 0,1529 bei — 78,5° C anzunehmen und die größeren Werte von 1a und 3

auf die Krümmung des Hauptrohres zurückzuführen. Die 6 horizontalen Rohre geben im großen und ganzen die Basiswerte. Man sieht aber deutlich, daß je 2 parallele Widerstände (4 u. 6, 7 u. 9, 10 u. 12) besonders gut zusammenpassen. Dies beweist, daß die Kristallachse nicht genau in die Richtung des Hauptrohres fällt. Für $r_\perp$ kommt deshalb in erster Näherung das größte gefundene Widerstandsverhältnis (aus Rohr 4 u. 6), im Mittel 0,2032 bei $-78{,}5^0$ in Betracht.

Dies Ergebnis wurde nun durch die Kristallisation Nr. 32 mit dem Apparat VI bestätigt. Dieser hatte 9 Rohrstücke, die folgendermaßen angeordnet waren:

1 und 2 im Hauptrohr
3, 4, 5, 6 und 8 senkrecht zum Hauptrohr
7 und 9 etwa unter 45^0 zum Hauptrohr
3 senkrecht auf 4, 5 senkrecht auf 6
3 und 8 annähernd parallel
3 und 5 etwa unter 45^0 zueinander.

Es liegen also 1 (2), 5 und 6 in 3 aufeinander senkrechten Richtungen.

Das Resultat dieser Kristallisation ist in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Kristallisation Nr. 32 in Apparat VI

Rohr		r
1	⊥	0,2034
2	⊥	0,2034
3	∕	0,1756
4	∕	0,1763
5	⊥	0,2033
6	∣	0,1527
7	∕	0,1957
8	∕	0,1726
9	∕	0,1915

Man sieht, daß bei dieser Kristallisation Rohr 6 den kleinsten Wert von 0,1527, und daß die 3 auf ihm senkrecht stehenden Rohre 1, (2) und 5 in ausgezeichneter Übereinstimmung den größten Wert haben. Sie müssen daher sehr nahe in der Basisebene liegen, während Rohr 6 in die Achse fällt.

Aus dieser Kristallisation ergeben sich als Hauptwerte bei $-78{,}52^0$ C.[1])

$$r_{\parallel} = 0{,}1527$$
$$r_{\perp} = 0{,}2034^2)$$

Diese Werte stimmen mit den aus der Kristallisation Nr. 21 gefundenen sehr gut (bis auf $1{,}5\,^0/_{00}$) überein. Da jedoch bei der Kristallisation Nr. 32 der Glasapparat besser und die Messung insbesondere wegen des hier benutzten Pt-Thermometers genauer war, was sich übrigens auch in der guten Übereinstimmung der 3 in der Basisebene liegenden Widerstände zeigt, so nehmen wir als die wahrscheinlichsten Hauptwiderstandsverhältnisse des kristallisierten Quecksilbers bei $-78{,}52^0$ die aus Kristallisation Nr. 32 abgeleiteten $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ an.

Wir prüfen nunmehr zunächst, ob die gefundenen $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ wirklich die Extremwerte aller von uns gefundenen r-Werte überhaupt sind, wie man dies verlangen muß. Insgesamt wurden 270 Widerstandsverhältnisse gemessen, von denen die extremsten im folgenden mit $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ zusammengestellt sind:

Kleinste r-Werte	Größte r-Werte
0,1528	0,2037
0,1529	0,2035
0,1530	0,2034
0,1538	0,2033
0,1545	0,2032
$r_{\parallel} = 0{,}1527$	$r_{\perp} = 0{,}2034$

Man sieht, daß der $r_{\parallel}$-Wert wirklich der kleinste von den 270 gemessenen ist, und daß $r_{\perp}$ nur von zweien und zwar höchstens um $2\,^0/_{00}$ übertroffen wird. Dies erklärt sich zwanglos daraus, daß die herausfallenden Werte aus den ersten

1) Bei dieser und den folgenden Kristallisationen ist die Temperatur mit dem Pt-Thermometer genau gemessen worden. Bei den späteren Kristallisationen sind die r-Werte auf $-78{,}52^0$ umgerechnet.

2) Da die Messungen in tieferer Temperatur deutlich zeigen, daß die Unterschiede der r-Werte von Rohr 1 (2) und 5 reell sind, so wird der größte r-Wert von Rohr 1 (2) als wahrscheinlichster Basiswert angenommen.

Kristallisationen stammen, wo die Widerstands- und Temperaturmessungen noch nicht so genau waren.[1] Auch die älteren Widerstandsmessungen an festem Hg ergeben keine r-Werte, die aus den obigen Grenzen herausfielen. Z. B. hat Baltruszajtis aus 60 Kristallisationen nur die 3 kleinsten r-Werte angegeben, da er die größeren für gefälscht durch fehlerhaftes Kristallisieren hielt. Diese Minimalwerte liegen etwas über unserem $r_{\parallel}$.

Schließlich lassen sich die so gefundenen Extremwerte auch durch Anwendung der bekannten Formel[2]

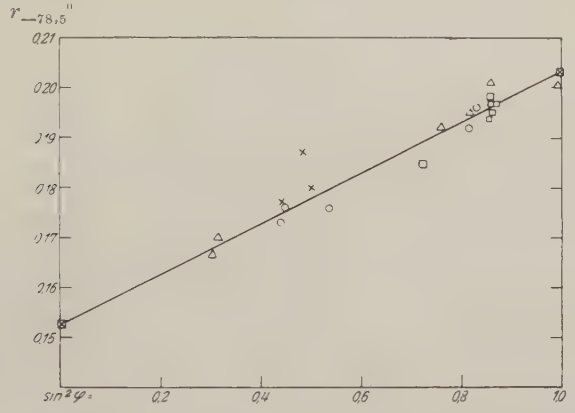
$$r_{\varphi} = r_{\parallel} \cos^2 \varphi + r_{\perp} \sin^2 \varphi \tag{1}$$

prüfen. Zunächst wurden die Winkel, welche die Rohrstücke eines Apparates miteinander bilden, aus den photographischen Abbildungen ausgemessen oder berechnet. Hat man dann für 3 Rohrstücke von verschiedenen, möglichst aufeinander senkrechten Richtungen die r-Werte gemessen, so lassen sich aus Gleichung 1 die Winkel mit der Achsenrichtung berechnen und dann auch die Lage der Achse zum benutzten Apparat und die Winkel φ sämtlicher Rohrstücke zur Achse. Mittels dieser Winkel sind in Fig. 4 die $r_{\text{beob.}}$ als Funktion von $\sin^2 \varphi$ aufgetragen. Man sieht, daß sie nahe auf die Gerade fallen, welche die von uns ermittelten Hauptwerte $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ verbindet. Die vorkommenden Abweichungen betragen im allgemeinen 1—1,5 Proz., ausnahmsweise bei Rohr 8 des Apparates III $2\,^1/_2$ Proz. in Kristallisation 19 und 5 Proz. in Kristallisation 21. Hierzu ist zu sagen, daß alle schräg angesetzten Rohre, so auch Nr. 8 des Apparates III (vgl. Fig. 3) am Ansatze ein kleines, horizontal verlaufendes, im Querschnitt verengtes Stück

1) Es sei bemerkt, daß auch einige noch größere und zwar bedeutend größere Werte für $r_{\perp}$ gefunden worden sind. Diese konnten aber einwandfrei als Kristallisationsfehler erkannt werden, z. B. dadurch, daß sie aus den anderen Werten ganz herausfielen, indem sie manchmal bis 40 Proz. größer als $r_{\perp}$ waren, oder daß sie von parallelen Widerständen um mehrere Prozente sich unterschieden. Daher darf man diese Werte bei der obigen Betrachtung weglassen. Kleinere Werte sind nie gefunden worden. Dieser Befund entspricht auch der Erwartung, daß der Widerstand durch fehlerhaftes Kristallisieren (Risse, Einengung) wohl vergrößert, aber nie verkleinert werden kann.

2) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik. S. 344.

haben, so daß der beobachtete Widerstand gegenüber dem berechneten eine im Sinne der horizontalen Richtung liegende Abweichung zeigen muß. Dies stimmt mit dem Befund vollkommen überein. Fig. 4 steht also mit den von uns gefundenen Hauptwerten im Einklang.



□ Kristallisat. 19 in Appar. III △ Kristallisat. 29 in Appar. VI
× Kristallisat. 21 in Appar. III ○ Kristallisat. 32 in Appar. VI
⊠ die ermittelten Hauptwerte $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$
$r_{\text{beob.}}$ als Funktion von $\sin^2\varphi$ bei $-78{,}5°$

Fig. 4

Auch der räumliche Mittelwert von r liefert eine Möglichkeit zur Kontrolle unserer Messungen. Da für 3 aufeinander senkrechte Richtungen die Formeln

$$\sum_{1,2,3} \cos^2\varphi = 1 \qquad \sum_{1,2,3} \sin^2\varphi = 2$$

gelten, so ergibt sich aus Gleichung (1), daß die Summe der Widerstandsverhältnisse r dreier beliebiger, aufeinander senkrechter Richtungen gleich der Summe aus dem Achsenwert und dem zweifachen Basiswerte ist, nämlich gleich

$$r_{\parallel} + 2\,r_{\perp} = 0{,}5595\,.$$

Tab. 4 prüft die Beziehung für verschiedene Apparate und Kristallisationen.

Tabelle 4

Apparat III

Rohr	Kristall. 19	Kristall. 20
1b + 4 + 7	0,5600	0,5618
2 + 6 + 9	0,5586	0,5576

Apparat IV

Rohr	Kristall. 24
1b + 4 + 7	0,5590
3 + 6 + 9	0,5485

Apparat VI

Rohr	Kristall. 29	Kristall. 32	Kristall. 33
1 + 3 + 4	0,5655	0,5541	0,5616
2 + 5 + 6	0,5592	0,5595	0,5589

Man sieht, daß die Abweichung von dem geforderten Werte höchstens 1 Proz. und zwar nach oben und unten ist. Bei den Widerständen 2, 5 und 6 des Apparates VI, die am besten aufeinander senkrecht stehen, ist die Übereinstimmung besser als $^1/_2$ Proz., während die Widerstände 1, 3 und 4 desselben Apparates, die die Bedingung am schlechtesten erfüllen, am stärksten streuen.

Wir können also abschließend sagen, daß für die Temperatur $-78{,}52^0$ C die Hauptwerte $r_\parallel$ und $r_\perp$ von Hg auf etwa 0,2 Proz. genau bestimmt sind, und daß das hier angewandte Verfahren[1]) in einfacher und zuverlässiger Weise deren Auffindung ermöglicht. Die Vorzüge dieses Verfahrens sind, um es nochmals kurz zusammenzufassen:

1. Man erhält mit einer einzigen Kristallisation verschiedene Kristallrichtungen und hat ein einfaches und sicheres Mittel zur Nachprüfung der Einkristallnatur der betreffenden Kristallisation.

2. Man vergrößert die Möglichkeit, die Achse und Basis zu bekommen.

1) Auch P. W. Bridgman (Proc. of the Amer. Ac. **63**. S. 354. 1929) hat zur Anfertigung von Zn- und Cd-Einkristallen einen Glasapparat mit vielen Seitenrohren benutzt. Er hatte hierbei die Absicht, mit einer einzigen Kristallisation möglichst viele verschieden orientierte Kristallstäbchen zu erhalten und besonders solche Kristallrichtungen, die er in dem vertikalen Rohre so gut wie gar nicht erfassen konnte. Unser Verfahren wurde unabhängig von P. W. Bridgman gefunden und war bereits fertig ausgebildet, als seine Arbeit erschien.

3. Man kann die Achsenrichtung leicht und sicher erkennen.

4. Man mißt die Widerstände an den Einkristallen, ohne diese aus der schützenden Glashülle zu entfernen, was wegen der Gefahr der Deformation erwünscht ist.

Messungen in tieferer Temperatur

Bei den Messungen in tiefer Temperatur wurde der Glasapparat aus dem auf — 78,5 gekühlten Petrolätherbade möglichst rasch in flüssige Luft übergeführt und umgekehrt. Tab. 5 gibt die Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft mit der bereits beschriebenen Kristallisation Nr. 32 im Apparat VI wieder.

Tabelle 5

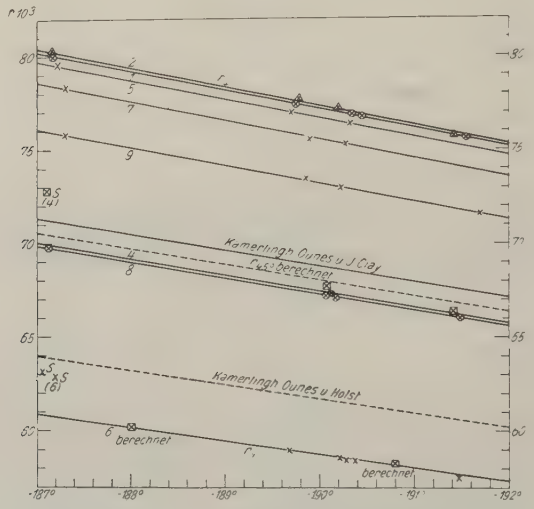
Kristallisation Nr. 32

Rohr	1	2		3	
	$r_{-78,5^0}$ vorher	$r_{-78,5^0}$ nachher	φ	t^0	r_t
1	0,2034	0,2033	90°	— 190,44	0,0768
2	0,2034	0,2030	90°	— 190,21	0,0772
3	0,1756	0,1751	42° 17′	— 190,16	0,0671
4	0,1763	0,1848	42° 50′	— 190,13	0,0673
5	0,2033	0,2029	90°		
6	0,1527	0,1580	0°	— 190,37	0,0584
7	0,1957	0,1958	68° 36′	— 190,28	0,0753
8	0,1726	0,1717	38° 35′	— 190,26	0,0657
9	0,1915	0,1907	60° 22′	— 190,23	0,0730

Rohr	4		5		6	
	t^0	r_t	t^0	r_t	t^0	r_t
1	— 191,55	0,0756	— 190,36	0,0768	— 187,18	0,0801
1			— 189,76	0,0774		
2	— 191,42	0,0757	— 189,78	0,0776	— 187,16	0,0802
3	— 191,44	0,0660	— 190,10	0,0672	— 187,12	0,0697
4	— 191,42	0,0662	— 190,08	0,0678	— 187,10	0,0729 [1]
5			— 189,70	0,0770	— 187,21	0,0795
5			— 190,32	0,0763	— 187,08	0,0796
6	— 191,47	0,0575	— 190,28	0,0585	— 187,19	0,0629 [1]
6			— 190,22	0,0587	— 187,05	0,0631 [1]
6			— 189,68	0,0589		
7			— 189,90	0,0756	— 187,34	0,0783
8	— 191,70	0,0646	— 189,88	0,0661	— 187,32	0,0685
9	— 191,69	0,0716	— 189,86	0,0735	— 187,30	0,0758

1) Diese Werte sind wahrscheinlich durch Deformation oder Rißbildung gefälscht.

Man findet in den Spalten 3—6 die r_t-Werte mit den zugehörigen Temperaturen. In der Spalte 1 stehen die r-Werte bei $-78{,}5^0$ *vor*, in Spalte 2 die *nach* den Messungen in tieferer Temperatur und außerdem die berechneten φ-Werte. In Fig. 5 sind die r in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Man sieht, daß im allgemeinen die Beobachtungen



Messungen in tieferer Temperatur
Fig. 5

für das einzelne Rohrstück auf Geraden liegen. Diese sind fast parallel, laufen aber nach höherer Temperatur etwas auseinander. Sehr deutlich unterschieden sind die Geraden der Widerstände 1, 2 und 5, die fast in der Basisebene liegen.[1]) Während im allgemeinen die Beobachtungen für jedes einzelne Rohr sich auf einer Geraden anordnen lassen, und somit eine nahezu lineare Änderung des Widerstandes mit der Temperatur anzeigen, liegen einige Punkte abseits und verlangen eine nähere Diskussion. Das sind die Werte vom Rohrstück 6

1) Bei $-78{,}52^0$ waren nur 2 Messungen gemacht und daraus das Mittel genommen. Die verschiedenen, nur sehr wenig abweichenden Richtungen ließen sich nicht erkennen.

(Achse) für $-187{,}19^0$ und $-187{,}05^0$ und von 4 für $-187{,}10^0$. (In der graphischen Darstellung durch ein S kenntlich gemacht.) Hier beträgt die Abweichung von dem wahrscheinlichen Werte 3 und 10 Proz. und ist nicht mehr durch Meßungenauigkeit zu erklären, sondern durch Veränderungen der betreffenden *Hg*-Stücke, wahrscheinlich Sprünge, Risse oder Verzerrungen, die wegen der Verschiedenheit des Ausdehnungskoeffizienten bei dem im Glasrohr fest eingespannten Quecksilberstab infolge der Temperaturänderung wohl möglich sind. Es zeigte sich nämlich, daß die Widerstandsvergrößerungen bestehen blieben nach Erwärmung auf $-78{,}5^0$. Vgl. Spalte 2 von Tab. 5. Infolge des Ausfalles der r_6-Werte bei -187^0 bedarf es zur Feststellung des Verlaufes von r_6 mit der Temperatur weiterer Stützpunkte. Man erhielt sie einfach aus r_2 $(= r_\perp)$ und r_8 $(\varphi = 38^0\,35')$ mittels Rechnung nach Formel 1. Für -188^0 und $-190{,}8^0$ sind diese berechneten Punkte in Fig. 5 als Quadrate eingetragen. Nunmehr kann die für r_6 gezogene Linie für die Achsenrichtung $(r\,)$ gültig angenommen werden. Das Mittel aus r und $r_\perp$ gilt für $\varphi = 45^0$ und ist als gestrichelte Kurve in Fig. 5 eingetragen.

Auch bei einigen anderen Kristallisationen wurden die Widerstände im Temperaturbereich der flüssigen Luft gemessen, allerdings im allgemeinen nur bei *einer* Temperatur. Die gefundenen r-Werte sind in Tab. 6 und 7 mit den nach Formel 1 berechneten verglichen, wobei die aus $r_{-78{,}52^0}$ berechneten φ und die r und $r_\perp$ aus den Kurven r_2 und r_6 in Fig. 5 zugrunde gelegt sind.

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Zum Vergleich mit unserer Messung in tieferer Temperatur seien die Messungen von Kamerlingh Onnes und J. Clay von

Tabelle 6

Kristallisation Nr. 25 in Apparat V

Rohr	$r_{-78{,}5^0}$	φ berechnet bei $-78{,}5^0$	t^0	r_φ berechn.	r_φ gefund.
1	0,1986	72^0	$-191{,}43^0$	0,0742	0,0744
2	0,1622	$25^0\,38'$	$-191{,}33^0$	0,0612	0,0615
3	0,1615	$24^0\,37'$	$-191{,}20^0$	0,0610	0,0610

Tabelle 7

Kristallisation Nr. 28 in Apparat VI

Rohr	$r_{-78,5°}$	φ berechnet bei $-78,5°$	$t°$	r_φ berechn.	r_φ gefund.
1	0,1664	31° 17′	− 191,74	0,0624	0,0623
„	—	—	− 191,51	0,0625	0,0625
2	0,1665	31° 28′	− 191,41	0,0627	0,0626
„	—	—	− 191,20	0,0628	0,0628
3	0,1924	62° 16′	− 191,52	0,0718	0,0717
4	0,2028	79° 23′	− 191,65	0,0751	0,0755
„	—	—	− 191,55	0,0752	0,0756
5	0,1965	68° 25′	− 191,17	0,0737	0,0735
6	0,1958	67° 16′	− 191,15	0,0735	0,0735
7	0,1877	56° 15′	− 191,38	0,0703	0,0702
8	0,1907	59° 58′	− 191,36	0,0714	0,0718
9	0,1853	53° 20′	− 191,33	0,0695	0,0692

1908 herangezogen. Diese erstrecken sich von -183 bis 258°. Aus ihren Beobachtungen

0°	97,126 Ω
− 183	7,265 „
− 197,87	6,0103 „

ist r für $-183°$ und $-191{,}5°$ berechnet worden und die diese Punkte verbindende Gerade fügt sich aufs beste in unsere Kurven ein, sie liegt der Geraden r_{45} am nächsten und ist dieser gut parallel.[1])

Tab. 8 faßt die Ergebnisse der Messungen in flüssiger Luft zusammen.

Tabelle 8

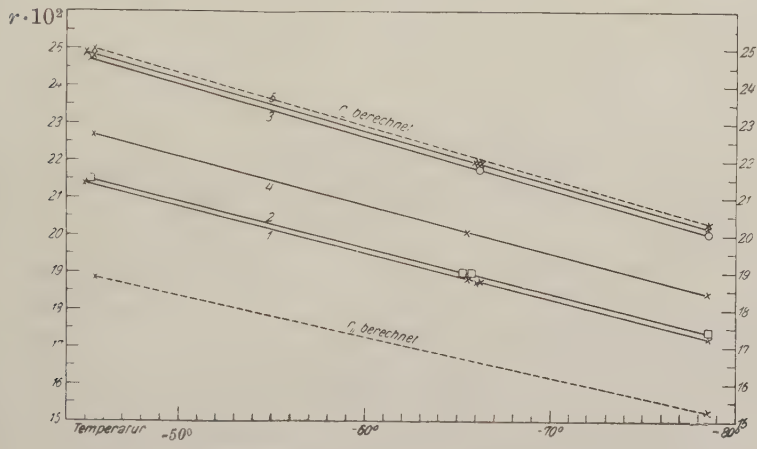
$t°$	$r_\parallel$	$r_\perp$
− 187,2	0,0607	0,0802
− 191,5	0,0576	0,0759

Messungen in höherer Temperatur

Um auch in der Nähe des Schmelzpunktes von *Hg*-Messungen zu machen, nahmen wir als Temperaturbäder schmelzendes Chlorbenzol ($-45{,}5°$) und schmelzendes Chloroform ($-65°$). Die Temperatur wurde mit dem *Pt*-Thermometer gemessen.

1) Es ist noch eine zweite Gerade von Kamerlingh Onnes und Holst (gestrichelt) eingezeichnet. Von dieser wird später die Rede sein.

Die Kristalle waren wieder durch Eintauchen in Petroläther von $-78{,}5^{\circ}$ hergestellt. Bei dieser Temperatur wurden auch die r der verschiedenen Rohrstücke bestimmt und daraus ihre Winkel φ berechnet. Die Einkristallnatur wurde wie früher nachgeprüft. Leider glückte es bei diesen Kristallisationen nicht, die Extremrichtung selbst zu erfassen. Deshalb mußten $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ aus den gefundenen r-Werten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt.



Messung in höherer Temperatur
Fig. 6

Die r der einzelnen Rohre (Kristallrichtungen) lassen sich gut durch je eine Gerade verbinden. Um nun $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ zu finden, sind zunächst die Extremwerte für $-45{,}5^{\circ}$ berechnet worden. Es sind für die Rohre 1, 2, 3 und 5 die $r_{-45{,}5^{\circ}}$ aus ihren Geraden entnommen und aus je 2 von ihnen und den zugehörigen φ nach Formel (1) $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ berechnet. Dies ist auf vierfache Weise geschehen (Tab. 9).

Tabelle 9

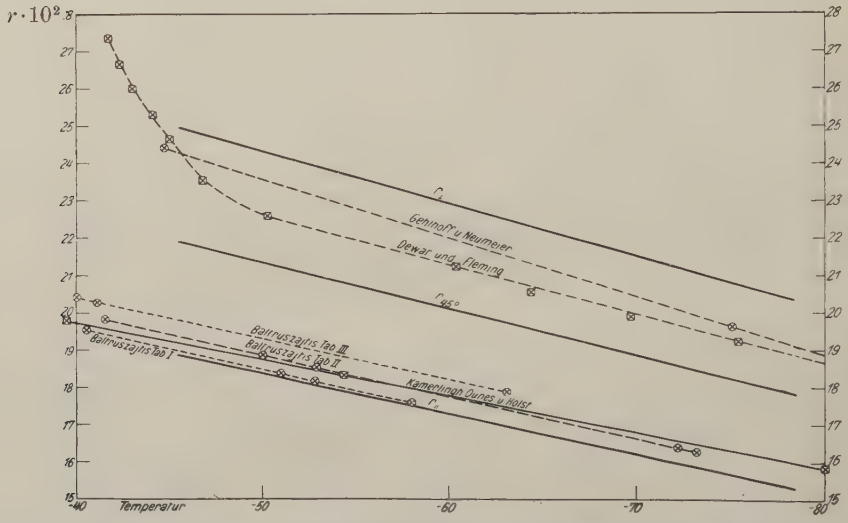
Berechnung von $r_{\parallel}$ und $r_{\perp}$ bei $-45{,}5^{\circ}$

berechnet aus	$r_{\parallel}$	$r_{\perp}$
r_1 und r_5	0,1883	0,2497
r_2 „ r_3	0,1891	0,2497
r_1 „ r_3	0,1884	0,2497
r_2 „ r_5	0,1890	0,2497

Die $r_{\parallel}$ stimmen bis auf $^1/_2$ Proz., die $r_{\perp}$ sogar vollkommen überein. Als Mittel ergibt sich aus ihnen für $-45{,}5^0$

$$r_{\parallel} = 0{,}1887 \qquad r_{\perp} = 0{,}2497.$$

Die Werte und die für $-78{,}52^0$ sind in der Fig. 6 eingetragen. Die sie verbindenden (gestrichelt gezeichneten) Geraden sind fast parallel, gehen aber nach höherer Tempe-



Vergleich der Messung in höherer Temperatur mit früheren Messungen

Fig. 7

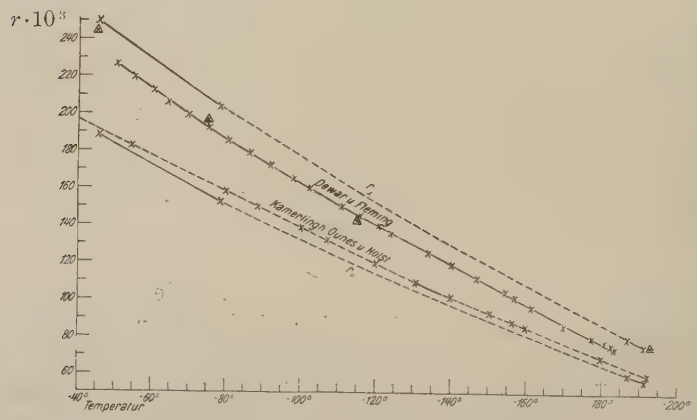
ratur etwas auseinander, ähnlich wie im Temperaturgebiet der flüssigen Luft.

Die Messungen in höherer Temperatur sollen nun mit denen der anderen Autoren verglichen werden. Dazu sind in Fig. 7 die Geraden für $r_{\parallel}$, $r_{\perp}$ und zugleich auch für r_{45} (stark ausgezogen) gezeichnet und dann die Resultate von Dewar und Fleming, Baltruszajtis, Kamerlingh Onnes und Holst, Gehlhoff und Neumeyer eingetragen. Zu der Kurve von Kamerlingh Onnes und Holst ist zu bemerken, daß sie willkürlich an die betreffende Stelle gelegt wurde, weil keine Angabe über den Absolutwert des Widerstandes von 0^0

zu finden ist. Sie wurde dahin verlegt, wo sie sich den von uns festgestellten Kurven am besten anschließt. Wenn man zunächst die Kurven jede für sich betrachtet, so sieht man, daß bei Baltruszajtis und Kamerlingh Onnes die Werte gut auf einer Geraden liegen und daß bei Baltruszajtis die drei Geraden seiner 3 verschiedenen Kristallisationen einander parallel sind. Gehlhoff und Neumeyer haben nur 2 Punkte in diesem Temperaturbereich. Bei Dewar und Fleming liegen die Punkte von -47^0 bis zum Schmelzpunkte auf einer stark ansteigenden Kurve, für die Werte unterhalb von -50^0 läßt sich jedoch annähernd eine Gerade ziehen. Die Geraden von Gehlhoff und Neumeyer, Dewar und Fleming und Baltruszajtis liegen, wie erwartet, zwischen $r_\parallel$ und $r_\perp$, bei Kamerlingh Onnes und Holst kann man natürlich nichts darüber aussagen. Ferner fügt sich die Gerade von Dewar und Fleming gut zwischen $r_\parallel$ und $r_{-45,5}$ ein, und die 3 Geraden von Baltruszajtis sind ziemlich gut der Gerade von $r_\parallel$ parallel. Die Gerade von Gehlhoff und Neumeyer *ist steiler* als die Gerade $r_\perp$, und die von Kamerlingh Onnes und Holst weniger stark geneigt als die Gerade $r_\parallel$. Gehlhoff und Neumeyer haben den Wert ihrer Messung selbst durch die Bemerkung eingeschränkt, daß es ihnen nicht auf genaue Messung des absoluten Leitvermögens ankam. Wir werden daher ihren Werten weniger Gewicht beilegen. Unsere Messung würde zwar nicht gut im Einklang mit der von Kamerlingh Onnes und Holst stehen, dafür aber durch die Messung von Dewar und Fleming unterhalb -50^0 und durch die sehr guten Messungen von Baltruszajtis gestützt werden.

In Fig. 8 sind sämtliche Messungen einschließlich der von Dewar und Fleming, Kamerlingh Onnes und Holst und Gehlhoff und Neumeyer eingetragen worden. Die Geraden für r und $r_\perp$ sind, soweit sie durch unsere Messungen gesichert sind, stark ausgezogen. Die Beobachtungen von Dewar und Fleming sowie Kamerlingh Onnes und Holst sind durch wahrscheinliche Kurven verbunden. Die Kurve von Kamerlingh Onnes und Holst, der natürlich die schon erwähnte Willkür anhaftet, hat zwar in höherer Temperatur eine geringere Neigung, als die Gerade $r_\parallel$, in tieferer Tempe-

ratur zwischen $-187{,}2^0$ und $-191{,}5^0$ fügt sie sich jedoch gut zwischen $r_\parallel$ und $r_\perp$ ein.[1]) Diesen Befund könnte man *vielleicht* so erklären: Kamerlingh Onnes und Holst haben, wie sie angeben, mit ihrer Messung in flüssigem Sauerstoff begonnen und sind dann nach höheren Temperaturen gegangen. Haben sie nun, was man annehmen kann, das *Hg* auch im flüssigen Sauerstoff gefrieren lassen, so wurde wegen der Verschiedenheit des Ausdehnungskoeffizienten von Glas und



$r_\parallel$ und $r_\perp$ $-45{,}5^0$ bis $-191{,}5^0$

Fig. 8

Quecksilber auf das im Glase eingespannte Quecksilber ein Druck ausgeübt. Dieser Druck könnte das Quecksilber deformiert und dadurch die für den elektrischen Widerstand maßgebende mittlere Orientierung des Kristalls oder der Kristallite verändert haben. In dem nicht ausgemessenen Temperaturbereiche von $-78{,}5^0$ bis $-187{,}2^0$ sind in Angleichung an die Messung von Kamerlingh Onnes und Holst die möglichen Werte für $r_\parallel$ und $r_\perp$ berechnet und die Kurven (gestrichelt) gezogen worden. Die Kurve von Dewar und Fleming verläuft dann, wie man sieht, zwischen der Geraden $r_\parallel$ und $r_\perp$, sie senkt sich in tieferer Temperatur etwas stärker herab, als man nach unseren Messungen erwarten würde. Die

1) Dieser Teil der Kurve ist in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet.

Werte von Gehlhoff und Neumeyer (Dreiecke) fügen sich schlecht in die Messungen ein, bei -193^0 würde ihr Wert sogar über unserem wahrscheinlichen Basiswerte liegen.

Spezifischer Widerstand des festen *Hg*

Aus den r-Werten sind schließlich für einige Temperaturen zwischen $-45{,}5^0$ bis $-191{,}5^0$ die spez. Widerstände $\varrho_\parallel$ und $\varrho_\perp$ berechnet und in Tab. 10 angegeben.

Tabelle 10

Die spezifischen Widerstände $\varrho_\parallel$ und $\varrho_\perp$

t^0	$\varrho_\parallel$	$\varrho_\perp$	$\varrho_\perp - \varrho_\parallel$	$\varrho_\parallel / \varrho_\perp$
$-45{,}5^0$	0,1775	0,2349	0,0574	0,7556
$-78{,}52^0$	0,1436	0,1913	0,0477	0,7507
-100^0	(0,1245)	(0,1665)	—	—
-120^0	(0,1077)	(0,1443)	—	—
-140^0	(0,0918)	(0,1229)	—	—
-160^0	(0,0770)	(0,1027)	—	—
-180^0	(0,0624)	(0,0827)	—	—
$-187{,}2^0$	0,0571	0,0755	0,0184	0,7569
$-191{,}5^0$	0,0542	0,0714	0,0172	0,7591

Von besonderem Interesse ist das Verhältnis $\varrho_\parallel / \varrho_\perp$, das im Gegensatz zu *Zn* und *Cd* < 1 ist, sich aber insofern ähnlich zu verhalten scheint, als es nach Durchschreiten eines schwachen Minimums in höherer Temperatur nach tiefen Temperaturen hin anwächst.[1])

Die Widerstandsänderung am Schmelzpunkt

Es ist nun noch für die Achse und die Basisebene das Verhältnis R_{fl}/R_{fest} beim Schmelzpunkte berechnet worden, um es mit den Werten früherer Arbeiten zu vergleichen. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses ist R_{fl} beim Schmelzpunkte aus dem gemessenen R_0-Wert nach der Formel von Jaeger und v. Steinwehr[2]), R_{fest} beim Schmelzpunkte aus

1) Vgl. E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. **26**. S. 250. 1924; Tab. 6 u. Fig. 4.

2) Ann. d. Phys. **45**. S. 1089. 1914; Die Konstanten α u. β sind von Jaeger u. v. Steinwehr zwar im Temperaturbereiche von 0 bis 100° C bestimmt worden, die Berechnung aber nach den von Baltruszajtis in der Nähe des Schmelzpunktes gefundenen Konstanten ergibt nur einen um $^1/_2$ Promille verschiedenen Wert.

$r_\parallel$ und $r_\perp$ bei $-45{,}5^0$ bis $-78{,}52^0$ durch Extrapolation bestimmt worden. Die erhaltenen Werte sind:

$$\frac{R_{fl}}{R_{fest}} \begin{cases} = \underline{4{,}94}\,(\parallel) \\ = \underline{3{,}74}\,(\perp). \end{cases}$$

Die Werte der anderen Autoren:

Tsutsumi	3,21
Gehlhoff und Neumeyer.	3,8
Cailletet und Bouty . .	4,09
Dewar u. Fleming . . .	4,05
C. L. Weber.	4,1
Baltruszajtis	4,0—4,9
Kamerlingh Onnes . .	4,19—5,06

fallen mit 2 Ausnahmen zwischen die von uns ermittelten Grenzen. Nur Tsutsumi fand mit 3,21 einen auffallend kleinen und Kamerlingh Onnes mit 5,06 einen etwas größeren Wert. Wie sich der kleinere Wert von Tsutsumi erklärt, vermögen wir nicht zu sagen. Der zu große Wert von Kamerlingh Onnes steht vermutlich im Zusammenhang mit dem Verlauf seiner Kurve in Fig. 8, wofür auf S. 952 eine mögliche Erklärung schon gegeben war.

Vergleich des Quecksilbers mit anderen anisotropen Leitern

In Tab. 11 sind von Zn, Cd, Hg, Sn, Sb und Bi die kristallographischen Konstanten[1]) und die Werte des spez. Widerstandes bei 0^0 angegeben.

Während die Vermutung nahelag, daß Hg sich ähnlich wie Zn und Cd verhalten würde, zeigt sich überraschenderweise beim Hg, obwohl das Verhältnis c/a noch größer als bei Zn und Cd ist, $\varrho_\parallel/\varrho_\perp < 1$. Bei Sb und Bi finden wir einen ähnlichen Unterschied, obwohl beide nach demselben Typ kristallisieren und sehr ähnliche kristallographische Konstanten, insbesondere fast das gleiche Achsenverhältnis haben. Worauf das unterschiedliche Verhalten zurückzuführen ist, muß beim

1) Die kristallographischen Daten sind aus den Strukturberichten von P. P. Ewald u. C. Hermann (Ztschr. f. Kristallogr. Bd. 65) entnommen, die von *Hg* nach der neuesten Arbeit von M. Wolf (S. S. 933. Anm. 2).

Tabelle 11

	Kristallstruktur	c	a	$\varrho_{\parallel} \cdot 10^4$	$\varrho_{\perp} \cdot 10^4$	Beobachter von ϱ	c/a	$\varrho_{\parallel}/\varrho_{\perp}$
Zn	hexagonal	4,94	2,66	0,0566	0,0545	Bridgman	1,86	1,037
Cd	„	5,60	2,96	0,0765	0,0626	„	1,89	1,221
Hg	rhomboedrisch	6,72	3,48	0,178*	0,235*	Sckell	1,94	0,756*
Sn	tetragonal	3,16	5,84	0,1313	0,0905	Bridgman	0,541	1,451
Sb	rhomboedrisch	5,65	4,27	0,318	0,386	„	1,32	0,824
Bi	„	5,91	4,54	1,27	1,000	„	1,303	1,27

* Bei $-45{,}5^0$

heutigen Stande der Theorie unentschieden bleiben. Auch sind für das feste *Hg* vorläufig noch manche hier in Betracht kommende Eigenschaften unbekannt.[1]) Man kann also nur feststellen, daß die Größe von $\varrho_{\parallel}/\varrho_{\perp}$ sich nicht in einfacher Weise nach c/a richtet.

Bevorzugung gewisser Kristallrichtungen

Zum Schluß sei noch kurz über eine Erfahrung berichtet, die bei dem geschilderten Kristallisationsverfahren am Quecksilber gemacht wurde. Im Laufe der Untersuchung hatte es sich gezeigt, daß die Orientierung der *Hg*-Kristalle dauernd wechselte und daß man trotz der gleichen Versuchsbedingungen nicht ein einziges Mal 2 mal hintereinander dieselbe Kristallrichtung erhalten hatte. Man hatte zunächst den Eindruck, als ob die Orientierung ganz regellos und willkürlich wäre. Angeregt aber durch eine Bemerkung Bridgmans über das Kristallisieren von Zn und Cd[2]) wurde nach Abschluß der Versuche untersucht, ob nicht irgendeine Kristallrichtung bei dem angewandten Verfahren bevorzugt sei. Die für das Hauptrohr beim Sublimationspunkte der Kohlensäure gefundenen r-Werte wurden nach dem Winkel φ geordnet und nach ihrer Zugehörigkeit zu Winkelbereichen von je 5^0 in 18 Gruppen geteilt. Die insgesamt 50 Kristallisationen ergaben folgendes Bild:

1) Sie werden zur Zeit im hiesigen Institut untersucht.

2) Bridgman berichtet über das Kristallisieren von *Zn* und *Cd* (Proc. of the Amer. Acad. **63**. S. 352. 1929), daß die Kristalle eine auffallende Neigung zeigten, mit der Ebene der leichtesten Spaltbarkeit parallel zu der Vertikalachse des Ofens zu wachsen.

Tabelle 12

Winkelbereich	0/5°	5/10	10/15	15/20	20/25	25/30	30/35	35/40	40/45°
Zahl der Krist.	1	0	1	0	1	1	5	5	3
Winkelbereich	45/50°	50/55	55/60	60/65	65/70	70/75	75/80	80/85	85/90°
Zahl der Krist.	3	3	1	4	3	6	5	5	1

Es zeigt sich, daß für 2 Winkelbereiche, nämlich um 35° und 75° herum, die Kristallisationen häufig und im Bereiche von 0° bis 30° und zwischen 55° und 60° selten sind. Wir haben also deutliche Maxima und Minima für die Häufigkeit der Kristallisationen für bestimmte Kristallrichtungen. Natürlich ist die Zahl der Kristallisationen zu klein, um sichere Schlüsse ziehen zu können. Immerhin sieht es so aus, als ob auch bei Hg bei dem angewandten Kristallisationsverfahren bestimmte Kristallrichtungen für die vertikale Rohrachse bevorzugt seien. Ein Grund für diese Bevorzugung kann nicht angegeben werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Hrn. Professor Grüneisen bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und vielfache Unterstützung zu größtem Danke verpflichtet.

Lebenslauf

Ich, Otto Sckell, bin geboren zu Hohensalza am 16. Juni 1893 als der älteste Sohn des verstorbenen Rektors Robert Sckell zu Hohensalza in Posen. Ich bin evangelisch und preußischer Staatsangehöriger. Das Reifezeugnis erwarb ich am humanistischen Gymnasium. Sommersemester 1914 wurde ich an der Breslauer Universität immatrikuliert und studierte Philosophie. Herbst 1916 in den Heeresdienst eingezogen, war ich bis Kriegsende an der Front. Nach dem Kriege war ich mehrere Jahre Haus- und Privatlehrer. Sommersemester 1923 nahm ich an der Universität Marburg das Studium wieder auf und studierte bis 1929 Physik, Mathematik, Mineralogie und Chemie.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: v. Auwers, Berek, Fraenkel, Freund, Grüneisen, Neumann, Cl. Schaefer, F. A. Schulze, Senftleben, Troeltsch, Thiel, Weigel, Weyrich.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit übernahm ich Sommersemester 1927 bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Grüneisen, dem ich für seine Unterstützung mit Rat und Tat zu besonderem Dank verpflichtet bin.